PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C11D 3/04, 7/04, C03C 4/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/39259**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10467

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 60 670.2 29. Dezember 1998 (29.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: RECKITT BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schiphol Boulevard 229, NL–1118 BH Schiphol Airport Amsterdam (NL).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HAHN, Karlheinz [DE/DE]; In der Leimenkaute 8, D–68519 Viernheim (DE).

(74) Anwalt: WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert, Hollerallee 32, D–28209 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WATER–SOLUBLE GLASS AS CORROSION PROTECTION FOR GLASSWARE IN DISHWASHING MACHINES

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHES GLAS ALS KORROSIONSSCHUTZ FÜR GLASWAREN IN EINER GESCHIRRSPÜLMASCHINE

(57) Abstract

The invention relates to the use of a water–soluble glass as corrosion protection for glassware. According to the invention the water–soluble glass consists of at least one compound which in cleaning and/or rinsing cycles of a dishwashing machine releases an agent which protects glassware against corrosion. Each of these compounds accounts for no more than 85 molar % of the glass and the solubility of the water–soluble glass is defined by a mass loss of at least 0.5 mg under the conditions specified in DIN ISO 719.

(57) Zusammenfassung

Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs– und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol–% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

„Wasserlösliches Glas als Korrosionsschutz für Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine"

Die Erfindung betrifft die neuartige Verwendung eines wasserlöslichen Glases für den Korrosionsschutz von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, Zusammensetzungen zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine zu dem angegebenen Zweck und Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine.

Die Korrosion von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist ein seit langem bekanntes Problem. Nach gängiger Meinung stellt sich das Problem der Korrosion von Glaswaren als zwei separate Phänomene dar. Zum einen beruht die Korrosion offensichtlich auf dem Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung, begleitet von einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks. Zum anderen erfolgt eine Abscheidung von Silikatmaterial auf den Glaswaren. Beide Phänomene können bei mehrfachem Waschen in einer Geschirrspülmaschine zu Schädigungen der Glaswaren führen wie Trübung, Kratzer, Schlieren oder dergleichen.

Von Silikatverbindungen ist bekannt, daß sie gegen das Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung wirksam sind, andererseits aber die Abscheidung von Silikatmaterial auf der Oberfläche der Glaswaren eher verstärken können.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Vorschläge zur Überwindung der beschriebenen Probleme bekannt.

Ein Ansatz besteht in der Verwendung von Zink, entweder in metallischer Form (U.S.-Patent Nr. 3,677,820) oder in Form von Zinkverbindungen. Die Verwendung von löslichen Zinksal-

zen zur Verhinderung der Korrosion von Glaswaren in Geschirrspülmitteln ist z.B. beschrieben in U.S.-Patent Nr. 3,255,117.

Aufgrund verschiedener Nachteile der Verwendung löslicher Zinksalze (insbesondere Bildung von Niederschlag aus unlöslichen Zinksalzen mit anderen Ionen in der Wasch- oder Spüllauge) ist in den Europäischen Patentanmeldungen EP 0 383 480, EP 0 383 482 und EP 0 387 997 die Verwendung unlöslicher Zinkverbindungen zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren beim automatischen Geschirrspülen vorgeschlagen worden. Konkret werden als unlösliche Zinksalze Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat (ungefähr: $Zn_2(OH)_2CO_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($Zn_3(PO_4)_2$) und Zinkpyrophosphat ($Zn_2(P_2O_7)$) vorgeschlagen. Bei der Verwendung derartiger Zinksalze in granulären Reinigerzusammensetzungen wird für die unlösliche Zinkverbindung eine maximale Teilchengröße von weniger als 1,7 mm vorgeschrieben (EP 0 383 482), für eine flüssige Spülmittelzusammensetzung wird eine mittlere Teilchengröße für die unlösliche Zinkverbindung von weniger als 250 µm vorgeschrieben (EP 0 383 480 und EP 0 387 997).

Der Nachteil dieses Standes der Technik besteht im wesentlichen darin, daß durch die geringe Löslichkeit der Zinkverbindungen bzw. Unlöslichkeit nur schwer sichergestellt werden kann, daß stets eine ausreichende Menge an wirksamem Agens für den Korrosionsschutz von Glaswaren in der Wasch- oder Spüllauge vorhanden ist. Darüber hinaus kommt es durch die hohe spezifische Dichte der aufgeführten unlöslichen Zinkverbindungen zu Trennproblemen bei Pulvermischungen bzw. Abscheidung bei flüssigen Mischungen.

Schließlich sind alle bekannten Zusammensetzungen in ihrer Wirkung lediglich auf einen bestimmten Schritt im Waschzyklus festgelegt, d.h. bei Zumischung zu einer granulären Reiniger-Zusammensetzung auf den Reinigungsgang bzw. bei Zumischung zu einer flüssigen Klarspüler-Zusammensetzung auf den Klarspülgang. Keine der bekannten Zusammensetzungen ist in der Lage, ihre Wirkung bereits im Vorwaschgang und/oder einem der Zwischenspülgänge zu entfalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zumindest eines, bevorzugt aber alle der obengenannten Probleme des Standes der Technik zu lösen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg, besonders bevorzugt wenigstens 50 mg, beträgt.

Weiterhin schlägt die Erfindung vor, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß als zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben verwendet wird.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

Als Glaskomponente(n) wird (werden) weiterhin besonders bevorzugt ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt.

Die Erfindung sieht in einer besonders bevorzugten Ausführungsform den Einsatz des wasserlöslichen Glases als Formkörper vor, wobei der Formkörper bevorzugt durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist.

Alternativ ist vorgesehen, daß das wasserlösliche Glas in zerkleinerter Form eingesetzt wird, entweder in Form dieser Glasplättchen oder in vermahlener Form.

In vermahlener Form liegt die mittlere Teilchengröße bevorzugt bei höchstens 500 µm.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, die eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases in zerkleinerter Form umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Das wasserlösliche Glas liegt dabei bevorzugt entweder in Form dünner Glasplättchen oder in vermahlener Form, besonders bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 500 µm, vor.

Das wasserlösliche Glas ist in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5,0 Gew.-%, enthalten.

Eine alternative Ausführungsform der Erfindung schlägt eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine vor, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases als Formkörper umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

Der erfindungsgemäße Formkörper ist bevorzugt durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt.

Sowohl bei der Zusammensetzung, in der das wasserlösliche Glas in zerkleinerter Form vorliegt, als auch in der Ausführungsform, die das wasserlösliche Glas als Formkörper betrifft, ist die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen bevorzugt wenigstens 10 mg beträgt, besonders bevorzugt wenigstens 50 mg.

In beiden Fällen stammt (stammen) die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), bevorzugt aus der Gruppe, die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

Die Erfindung schlägt in einer besonderen Ausführungsform vor, daß zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

Vorzugsweise ist wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben.

Weiterhin können als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer Zusammensetzung enthält, die wasserlösliches Glas in zerkleinerter Form umfaßt.

Alternativ ist vorgesehen, daß im Inneren der Geschirrspülmachine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Formkörper bereitgestellt wird.

Vor einer detaillierteren Diskussion der Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sei klargestellt, daß unter dem Begriff "Glas" im Sinne der vorliegenden Anmeldung nicht nur Glas im engeren Sinne, d.h. ein amorpher, nicht-kristalliner, transparenter Stoff, der aus dem Erstarren einer Schmelze entstanden ist, verstanden wird, sondern auch solche aus der

Schmelze erstarrten Stoffe, die in einer amorphen Glasmatrix kristalline Einschlüsse enthalten.

Die vorliegende Erfindung löst in überraschend einfacher Weise wenigstens eine, in bevorzugten Ausführungsformen sämtliche der vorgenannten Probleme des Standes der Technik.

Durch die Verwendung eines wasserlöslichen Glases als "Träger" eines oder mehrerer Agentien für den Korrosionsschutz von Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine wird insbesondere das im Stand der Technik bei der Verwendung löslicher Zinksalze für diesen Zweck beschriebene Problem vermieden, daß sich in erheblichem Umfang ein Niederschlag aus unlöslichen Salzen bildet, der sich in unerwünschter Weise auf dem Spülgut ablagert. Vielmehr werden aus dem erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glas die aktiven Agentien, wie bspw. Zink-Ionen, in einem verzögerten Freisetzungsprofil in die Wasch- oder Spüllauge abgegeben, so daß stets nur eine geringe Konzentration an aktiven Agentien vorliegt. In dieser Konzentration sind die Agentien zwar für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksam, liegen aber nicht in solch einer Konzentration vor, daß die unerwünschte Bildung unlöslicher Salze in erheblichem Maße eintritt. Mit der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases werden damit auch die beschriebenen Nachteile der Verwendung unlöslicher Zinkverbindungen überwunden.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases in vermahlener Form als Zusatz zu üblichen Geschirrspülmaschinenprodukten, die in Pulverform oder flüssiger Form vorliegen, wird darüber hinaus das oben beschriebene Entmischungsproblem gelöst, da die Verwendung eines wasserlöslichen Glases eine große Flexibilität zur Einstellung der spezifischen Dichte je nach Erfordernis bereitstellt.

Mit der Verwendung des erfindungsgemäßen wasserlöslichen Glases als Formkörper und Bereitstellung desselben im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle, wie bspw. im Besteckkorb, wird erstmals auch ein Korrosionsschutz zur Verfügung gestellt, der in sämtlichen Spül- und Waschgängen wirksam ist, d.h. vom Vorspülgang über den Reinigungsgang und die Zwischenspülgänge bis zum Klarspülgang, und darüber hinaus über mehrere Zyklen vorhält. Dadurch wird nicht nur ein umfassen-

derer Korrosionsschutz für Glaswaren in der Geschirrspülmaschine bereitgestellt, sondern auch die Handhabung durch den Verbraucher deutlich erleichtert und verbessert.

Die erfindungsgemäßen Gläser können hergestellt werden durch Schmelzen von Mischungen der Oxidkomponenten, oder Vorstufen derselben, für einen so ausreichenden Zeitraum, daß eine homogene Schmelze erhalten wird, die anschließend so weit heruntergekühlt wird, bis sie sich verfestigt.

Die Ausformung zu einem Forkörper kann auf verschiedene Arten erfolgen, beispielweise durch Gießen (z.B. in eine Graphitform), Ziehen, Pressen oder Blasen.

Wenn das erfindungsgemäße Glas in zerkleinerter Form eingesetzt werden soll, kann es z.B. in einer für diesen Zweck geeigneten Mühle aufgemahlen und in eine geeignete Kornfraktion, z.B. mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 500 µm, abgesiebt werden. Teilchenförmiges Glas kann allerdings auch auf andere Weise erhalten werden, z.B. durch Brechen dünner Glasplatten, wodurch scheibenförmige dünne Plättchen entstehen, die im Durchmesser mehrere Millimeter groß sein können. Bei beiden Ausführungsformen, d.h. sphärischen Partikeln mit einer bestimmten maximalen Teilchengröße und dünnen Plättchen, kann zuverlässig sowohl eine gute Vermischung mit dem Geschirrspülmittel erreicht als auch eine Entmischung während Lagerung und Transport vermieden werden.

Die Definition der Wasserlöslichkeit des verwendeten Glases erfolgt gemäß der DIN ISO 719. Dieses Prüfverfahren ist eine Prüfung von Glas als Werkstoff, die an Glasgrieß durchgeführt wird. Dabei erfolgt eine Extraktion von 2 g Grieß der Korngröße zwischen 300 und 500 µm über 60 min mit Wasser der Qualität 2 bei 98°C. Weitere Details zur Versuchsdurchführung ergeben sich aus der entsprechenden Norm. Die Bestimmung des Löslichkeitsgrades erfolgt allerdings im Unterschied zur genannten Norm nicht durch eine Titration mit Säure, sondern durch eine übliche gravimetrische Bestimmung des Masseverlustes.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit dem unten beschriebenen Verfahren hergestellt:

Tabelle 1

Komponente	Mol-%
P_2O_5	20
ZnO	36
SO_3	20
Na_2O	10
Li_2O	5
K_2O	7
CaO	2

Als Rohstoffe wurden die Ammoniumverbindungen bzw. Carbonate der entsprechenden Elemente eingesetzt, das Sulfat wurde durch Zugabe von 20 Mol-% Zinksulfat hinzugegeben. Die Rohstoffe wurden vermischt und in einem elektrisch beheizten Ofen bei 850°C in einem Aluminiumoxid-Tiegel erschmolzen. Nach einer Haltezeit von 3 h wurde das Glas ausgegossen.

Zur Herstellung eines entsprechenden Pulvers wurde das ausgegossene Glas an der Luft abgekühlt, mit einer Schlagkreuzmühle aufgemahlen und eine Kornfraktion mit einer mittleren Teilchengröße von unter 400 µm abgesiebt.

Um einen massiven Glaskörper zu erhalten, wurde das heiße Glas in eine Graphitform gegossen und anschließend in einem Temperofen beginnend bei 300°C langsam abgekühlt.

Das auf diese Weise hergestellte Zink-Phosphat-Glas weist eine Löslichkeit auf, die durch einen Masseverlust von 75 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen gekennzeichnet ist.

Im folgenden werden Vergleichsversuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurden Testgläser 50- bzw. 100mal in einer speziellen Dauerlaufgeschirrspülmaschine (Miele G540 Spezial) gespült. Als Referenzsubstanz wurde der pulverförmige Geschirr-Reiniger Calgonit® Ultra 2-Phasen Pulver verwendet. Die Vergleichsversuche wurden

durchgeführt, indem dem pulverförmigen bzw. gelförmigen Geschirr-Reiniger durch Zumischen bzw. Verrühren 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Glases in Pulverform zugesetzt wurde.

Eine weitere Testreihe wurde durchgeführt unter Verwendung des Referenz-Geschirr-Reinigers mit gleichzeitiger Bereitstellung eines massiven Blocks aus dem erfindungsgemäßen Glas in den Abmessungen (vor den Testzyklen) 30 mm x 30 mm x 5 mm im Geschirrkorb der Geschirrspülmaschine. Der Gewichtsverlust des massiven Glasblockes nach 100 Spülzyklen lag bei ca. 22,5 g.

Reinigerdosierung: 20 g Calgonit® Ultra 2-Phasen Pulver pro Spülgang, Dosierung automatisch zu Beginn des Reinigungsganges.

Wasserhärte in der Maschine: 0,1° dGH, zentrale Enthärtung über Ionenaustauscher, interner Ionenaustauscher nicht in Betrieb.

Reinigungsprogramm: 65°C-Programm d.h. (sowohl der Reinigungs- als auch der Klarspülgang werden bei 65°C betrieben).

Wasserverbrauch pro Spülzyklus: 23,5 l.

Klarspülermenge pro Zyklus: 3 ml (Calgonit® Klarspüler).

Es erfolgte keine Anschmutzung des Geschirrs, die Spülkörbe waren neben Testgeschirr mit Blindgeschirr bestückt.

Das Testgut bestand aus folgenden Glassorten:

Schott Zwiesel Glaswerke AG:

"Neckarbecher" 1812/2, Weinglas, Kristallglas
"Paris" 4858/42, Longdrinkbecher, Kristallglas

Nachtmann Bleikristallwerke GmbH:

"Opal", Whiskyglas, Bleikristallglas
"Bistro", Whiskyschwenker, Bleikristallglas

Verrerie Cristallerie D´Arques:

"Luminarc Octime Transparent", Whiskyglas 30 cl,
"Luminard Islande Dauphine", dekoriertes Longdrinkglas

Bei den Testgläsern wurde der Gewichtsverlust nach 50 bzw. 100 Spülzyklen gravimetrisch ermittelt. Sichtbare Veränderungen der Glasoberfläche wurden bei Tageslicht bzw. in einem speziellen Lichtkasten bewertet. Bei dem Lichtkasten handelt es sich um einen Kasten in den Abmessungen 70 cm x 40 cm x 65 cm (LxBxH), dessen gesamter Innenraum matt-schwarz gestrichen ist. Der Kasten wird von oben mit einer Lampe Osram L 20 W/25 S (60 cm Länge) beleuchtet, die nach vorne mit einer Blende abgedeckt ist. In dem Kasten sind Einlegeböden angeordnet, auf die die Gläser gestellt werden können. Die Front des Kastens ist offen.

Die visuelle Bewertung der Glaskorrosion erfolgte anhand des folgenden Schemas:

Bewertung	Schadensbild im Tageslicht	Schadensbild im Lichtkasten
0	Keine Veränderung	Keine Veränderung
1	Keine sichtbaren Trübungen	Leichte Trübungen
2	Kaum sichtbare Trübungen	Deutlich sichtbare Trübungen
3	Gut sichtbare Trübungen	Starke Trübungen
4	Starke Schädigung, Glas unansehnlich	------

Die Ergebnisse der Testreihe, in der der Effekt des Zusatzes von 1 Gew.-% des oben beschriebenen gemahlenen Glases bzw. der Bereitstellung desselben als ein massiver Glasblock in der Geschirrspülmaschine gegenüber dem pulverförmigen Referenzgeschirr-Reiniger untersucht wurde, ergeben sich aus den folgenden Tabellen 2a bis 2e bzw. Fig. 1a und 1b (graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 2a) und Fig. 2a und 2b (graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 2b).

Der Zusatz von 1 % gemahlenem Glas entspricht dabei dem Zusatz von etwa 0,35 % Zinkoxid, da der Gehalt von Zinkoxid in dem entsprechenden Glas bei etwa 1/3 liegt.

Wie zuvor angegeben liegt der Gewichtsverlust des massiven Glasblockes nach 100 Spülzyklen bei ca. 22,5 g. Daraus berechnet sich ein mittlerer Gewichtsverlust pro Spülzyklus von

225 mg. Bezogen auf eine Reinigerdosierung von 20 g Pulver und unter Berücksichtigung eines Gehaltes von Zinkoxid in dem Glas von etwa 1/3 errechnet sich daraus ebenfalls ungefähr ein Zusatz von 0,4 % Zinkoxid pro Spülzyklus. Sowohl der Zusatz von 1 % gemahlenem Glas als auch die Bereitstellung des massiven Glasblockes stellt damit annäherungsweise die gleiche Menge an Zinkoxid pro Spülzyklus zur Verfügung.

Tabelle 2a

Masseverlust

	50 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	38	23	10,5
Paris	57,5	36	25
Octime	28	24	14,5
Islande Dekor	561	223	122
	100 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	83	33	24
Paris	130,5	53,5	38,5
Octime	60	29	20,5
Islande Dekor	1093	474	308

Tabelle 2b

Glasschädigung

	50 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	3,0	1,5	1,0
Paris	2,0	0	0,5
Octime	5,5	1,0	0
Islande Dekor	4,0	1,0	1,0
	100 Spülzyklen		
	Referenz	1 % gemahlenes Glas	Massives Glas
Neckar	2,5	2,5	1
Paris	2,5	0	0,5
Octime	11,5	4,5	4,5
Islande Dekor	8,5	4	3

Tabelle 2c

Auflistung der Glasschädigungen

Referenz	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 2, GTm 1	GTk 1-2, GTm 1
Paris (groß)	GTe 2	GTe 2-3
Octime	GTm 1-2, GTk 1-2	GTm3, GTk3, CLk3, CLe 2-3
Islande Dekor	FA 1, DS 2, CLe 1	FA 3, DS 3-4, CLe 2

Tabelle 2d

Auflistung der Glasschädigungen

mit 1 % Glaspulver	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 1, GTm 0-1	GTk 1-2, GTm 1
Paris (groß)	0	0
Octime	CLk 1	GTm 1, GTk 1-2, CLk 2
Islande mit Dekor	DS 1	DS 2, FA 2

Tabelle 2e

Auflistung der Glasschädigungen

Massives Glas	50 Spülzyklen	100 Spülzyklen
Gläser		
Neckarbecher	GTk 1	GTk 1
Paris (groß)	GTk 0-1	GTk 0-1
Octime	0	GTm 1-2, GTk 2, CLk 1
Islande mit Dekor	0	DS 1-2, FA 1-2

GT= Glastrübung
CL = dünne parallele Schlieren, "Cordlines"
FA = Farbveränderungen
m = Mundrandbereich
k = Glaskelch
s = Stielansatz

DS = Dekorschädigung

f = Glasfuß
e = Glaseis

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß sowohl bei Zusatz von 1 % gemahlenem Glas als auch bei Bereitstellung des massiven Glasblockes ein deutlich verbesserter Korrosionsschutz gegenüber der Referenzzusammensetzung erhalten wird, wobei der Schutz durch den massiven Glasblock noch einmal deutlich besser ausfällt als bei Zusatz von zermahlenem Glas.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das erfindungsgemäße Glas im Vergleich mit dem aus dem Stand der Technik bekannten unlöslichen Zinkoxid bzw. schwerlöslichen Zinkphosphat getestet. Als Reiniger wurde in diesen Fällen Calgonit® Ultra 2-Phasen Gel (25 ml pro Spülgang) verwendet. Aus der folgenden Tabelle 3a ergibt sich, daß die Korrosionsschutzwirkung, gemessen als Masseverlust gemäß dem oben angegebenen Verfahren, eines Zusatzes von 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Glases dieses Beispiels derjenigen eines Zusatzes von 0,5 % Zinkoxid entspricht. Da der Gehalt von Zinkoxid in dem entsprechenden Glas aber nur bei etwa 1/3 liegt, der Zusatz von 1 % Glas also nur dem Zusatz von etwa 0,35 % Zinkoxid entspricht, ergibt sich daraus eine überraschend überlegene Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Glases gegenüber dem einfachen Zusatz von Zinkoxid, sowie eine überlegene Wirkung gegenüber einer, ausgedrückt als ZnO, noch weit höheren Konzentration von Zinkphosphat.

Tabelle 3a

Masseverlust

	100 Spülzyklen			
	0,25 % ZnO	1 % Glas	0,5 % ZnO	1 % Zn-Phos. (≙0,63 % ZnO)
Neckarbecher	22 21	14 16	12 10	20 17
Paris (groß)	36 34	18 14	21 25	38 27
Opal	36	30	25	33
Bistro	42	34	34	33
Summe	191	126	127	168

Tabelle 3b

Glasschädigung

	100 Spülzyklen			
	0,25 % ZnO	1 % Glas	0,5 % ZnO	1 % Zn-Phos. (≙0,63 % ZnO)
Neckarbecher	GTk 1; MR 1	GTk 0-1	GTk 0-1	GTk 2, GTm 2
Paris (groß)	GTe 1	0	0	0
Opal	0	0	0	0
Bistro	0	0	0	0

GT= Glastrübung
CL = dünne parallele Schlieren, "Cordlines"
FA = Farbveränderungen
DS = Dekorschädigung

m = Mundrandbereich
k = Glaskelch
s = Stielansatz
f = Glasfuß
e = Glaseis

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit demselben Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt:

Tabelle 4

Komponente	Mol-%
P_2O_5	20
Na_2O	9,5
K_2O	12
CaO	38
SO_3	20,5

Erste Versuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen haben ähnliche positive Ergebnisse ergeben wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Glas.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde ein Glas der folgenden Zusammensetzung mit demselben Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt:

Tabelle 5

Komponente	Mol-%
P_2O_5	40,5
Na_2O	20,3
CaO	10,7
Al_2O_3	8
SO_3	20,5

Erste Versuche zur Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Glases als Glaskorrosionsinhibitor beim maschinellen Geschirrspülen haben ähnliche positive Ergebnisse ergeben wie bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Glas.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Ansprüchen sowie in den Zeichnungen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verwendung eines wasserlöslichen Glases zum Korrosionsschutz von Glaswaren, wobei das wasserlösliche Glas, hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg beträgt.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 50 mg beträgt.

4. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben verwendet wird.

6. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

7. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt wird (werden).

8. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas als Formkörper eingesetzt wird.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserslösliche Glas in zerkleinerter Form eingesetzt wird.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in durch Brechen dünner Glasplatten hergestellter Form eingesetzt wird.

12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in vermahlener Form eingesetzt wird.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das vermahlene Glas eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 µm aufweist.

14. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases in zerkleinerter Form umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in Form dünner Glasplatten vorliegt.

16. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in vermahlener Form vorliegt.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 µm aufweist.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte wasserlösliche Glas in einer Menge von 0,1 bis 10,0 Gew.-% enthalten ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Glas in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-% enthalten ist.

20. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine für den Korrosionsschutz von Glaswaren wirksame Menge eines wasserlöslichen Glases als Formkörper umfaßt, wobei das wasserlösliche Glas hergestellt ist aus wenigstens einer Verbindung, die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt, wobei jede dieser Verbindungen jeweils höchstens 85 Mol-% des Glases ausmacht und die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases durch einen Masseverlust von wenigstens 0,5 mg unter den in DIN ISO 719 angegebenen Bedingungen definiert ist.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper durch Gießen oder Ziehen des wasserlöslichen Glases hergestellt ist.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 10 mg beträgt.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Löslichkeit des wasserlöslichen Glases derart ist, daß der Masseverlust bei den angegebenen Bedingungen wenigstens 50 mg beträgt.

24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung(en), die in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine

ein für den Korrosionsschutz von Glaswaren aktives Agens freisetzt (freisetzen), aus der Gruppe stammt (stammen), die aus den Oxiden von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan und/oder Vorstufen derselben besteht.

25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der Verbindungen Zinkoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der glasbildenden Komponenten des wasserlöslichen Glases Phosphorpentoxid und/oder eine Vorstufe desselben ist.

27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaskomponente(n) ein oder mehrere Alkalimetalloxide und/oder Vorstufen derselben eingesetzt wird (werden).

28. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüche 14 bis 19 oder 22 bis 27, sofern rückbezogen auf einen der Ansprüche 14 bis 19, enthält.

29. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 20 oder 21, oder 22 bis 27, sofern rückbezogen auf Anspruch 20 oder 21, bereitgestellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ational Application No
PCT/EP 99/10467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/04 C11D7/04 C03C4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 11151 A (PROCTER & GAMBLE) 27 March 1997 (1997-03-27)	1,4
A	page 50, line 11 - line 36	8,10,14, 20,24, 28,29
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application example III	1,4,5,8, 14,20, 24,25, 28,29
A	WO 95 12652 A (PROCTER & GAMBLE) 11 May 1995 (1995-05-11) abstract page 47, paragraph 3	1,4,8, 14,20, 24,28,29

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2000	02/05/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Saunders, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ational Application No
PCT/EP 99/10467

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 057 088 A (PROCTER & GAMBLE) 4 August 1982 (1982-08-04) abstract	14,16, 18-20, 26,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1989-035383 XP002135763 & JP 63 308100 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 16 December 1988 (1988-12-16) abstract	20,21, 24,27

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int /tional Application No
PCT/EP 99/10467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9711151 A	27-03-1997	BR 9610507 A	04-05-1999
		CA 2232466 A	27-03-1997
		CN 1202196 A	16-12-1998
		CZ 9800719 A	12-08-1998
		EP 0859828 A	26-08-1998
		HU 9802268 A	28-01-1999
		JP 11512482 T	26-10-1999
EP 0383482 A	22-08-1990	US 4917812 A	17-04-1990
		AT 141322 T	15-08-1996
		AU 639684 B	05-08-1993
		AU 4934390 A	16-08-1990
		CA 2009048 A,C	13-08-1990
		DE 69028028 D	19-09-1996
		DE 69028028 T	06-03-1997
		ES 2090092 T	16-10-1996
		JP 2289700 A	29-11-1990
		NZ 232479 A	23-12-1992
WO 9512652 A	11-05-1995	EP 0726933 A	21-08-1996
		AU 7974494 A	23-05-1995
		CA 2175330 A	11-05-1995
		EP 0726937 A	21-08-1996
		GB 2283494 A	10-05-1995
		WO 9512656 A	11-05-1995
EP 0057088 A	04-08-1982	AT 15069 T	15-09-1985
		ES 509014 D	16-04-1983
		ES 8305823 A	16-07-1983
		US 4417994 A	29-11-1983
JP 63308100 A	15-12-1988	JP 2070357 C	10-07-1996
		JP 7103400 B	08-11-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10467

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/04 C11D7/04 C03C4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	WO 97 11151 A (PROCTER & GAMBLE) 27. März 1997 (1997-03-27) Seite 50, Zeile 11 - Zeile 36	1,4 8,10,14, 20,24, 28,29
A	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1990 (1990-08-22) in der Anmeldung erwähnt Beispiel III	1,4,5,8, 14,20, 24,25, 28,29
A	WO 95 12652 A (PROCTER & GAMBLE) 11. Mai 1995 (1995-05-11) Zusammenfassung Seite 47, Absatz 3	1,4,8, 14,20, 24,28,29

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
14. April 2000	02/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Saunders, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10467

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 057 088 A (PROCTER & GAMBLE) 4. August 1982 (1982-08-04) Zusammenfassung ---	14,16, 18-20, 26,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1989-035383 XP002135763 & JP 63 308100 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 16. Dezember 1988 (1988-12-16) Zusammenfassung ---	20,21, 24,27

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10467

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9711151	A	27-03-1997	BR	9610507 A	04-05-1999
			CA	2232466 A	27-03-1997
			CN	1202196 A	16-12-1998
			CZ	9800719 A	12-08-1998
			EP	0859828 A	26-08-1998
			HU	9802268 A	28-01-1999
			JP	11512482 T	26-10-1999
EP 0383482	A	22-08-1990	US	4917812 A	17-04-1990
			AT	141322 T	15-08-1996
			AU	639684 B	05-08-1993
			AU	4934390 A	16-08-1990
			CA	2009048 A,C	13-08-1990
			DE	69028028 D	19-09-1996
			DE	69028028 T	06-03-1997
			ES	2090092 T	16-10-1996
			JP	2289700 A	29-11-1990
			NZ	232479 A	23-12-1992
WO 9512652	A	11-05-1995	EP	0726933 A	21-08-1996
			AU	7974494 A	23-05-1995
			CA	2175330 A	11-05-1995
			EP	0726937 A	21-08-1996
			GB	2283494 A	10-05-1995
			WO	9512656 A	11-05-1995
EP 0057088	A	04-08-1982	AT	15069 T	15-09-1985
			ES	509014 D	16-04-1983
			ES	8305823 A	16-07-1983
			US	4417994 A	29-11-1983
JP 63308100	A	15-12-1988	JP	2070357 C	10-07-1996
			JP	7103400 B	08-11-1995